

原材料·配方

共混参数对再生橡胶/聚丙烯共混材料性能的影响

林广义^{1,2}, 于博全^{1,2}, 王佳^{1,2}, 王祥^{1,2}, 胡亚菲^{1,2*}

(1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 山东省高分子材料先进制造技术重点实验室, 山东 青岛 266061)

摘要:将再生橡胶与聚丙烯(PP)熔融共混制备再生橡胶/PP共混材料,研究再生橡胶/PP共混比、共混温度、共混转子转速和增容剂DCP用量对再生橡胶/PP共混材料性能的影响。结果表明:再生橡胶/PP共混比为70/30时,再生橡胶与PP的界面结合最好;共混温度为170℃时,有利于PP和填料的均匀分散;共混转子转速为60 r·min⁻¹时,有利于提高增容剂DCP的增容效果;增容剂DCP用量为3份时,能够明显提高再生橡胶与PP的相容性,即当再生橡胶/PP共混比为70/30、增容剂DCP用量为3份、共混温度为170℃、共混转子转速为60 r·min⁻¹时,再生橡胶/PP共混材料的综合性能和微观结构最好。

关键词:再生橡胶;聚丙烯;共混材料;共混参数;相容性;物理性能;微观结构

中图分类号:TQ335;TQ325.1⁺4;TQ330.6⁺3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)03-0196-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.03.0196



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着橡胶材料应用的日益广泛,废旧橡胶产生量不断增大^[1]。由于废旧橡胶很难降解,造成了“黑色污染”,因此很多国家禁止堆放废旧橡胶^[2-3]。废旧橡胶的综合利用途径主要有轮胎翻新、热能利用、热裂解以及制备胶粉和再生橡胶等。再生橡胶即废旧橡胶经再生处理后具有塑性和粘性,能够再进行硫化的橡胶^[4-8]。聚丙烯(PP)是应用非常广泛的塑料之一,其电绝缘性优良,耐化学腐蚀性和耐水性良好,强度、刚性和耐热性均比聚乙烯好,而且具有原材料来源丰富、价格便宜、无毒、无味、密度小、流动性好和易加工等优点。但再生橡胶自身的交联结构决定了其与PP的界面作用很弱,导致再生橡胶/PP热塑性弹性体的性能较低^[9-12],同时再生橡胶相粒径过大,使得再生橡胶/PP共混材料在较低应变下即发生破坏,因此直接将再生橡胶与PP共混制备的共混材料的性能较差。目前改善再生橡胶与PP界面结合力的方法有添加增容剂、动态硫化和化学改性等^[13-16],而

通过改变共混参数以改善再生橡胶与PP界面结合的研究报道较少。

本工作将再生橡胶与PP熔融共混制备再生橡胶/PP共混材料,研究再生橡胶/PP共混比、共混温度、共混转子转速和增容剂用量对再生橡胶/PP共混材料性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

PP,牌号RP220M,中国石化上海石油化工股份有限公司提供;过氧化二异丙苯(增容剂DCP),阿拉丁试剂网提供;再生橡胶,自制;炭黑N330、氧化锌、硬脂酸、石蜡、古马隆树脂、硫黄和促进剂TBBS,市售品。

1.2 基本配方

再生橡胶/PP 100,炭黑N330 30,增容剂DCP 变量,氧化锌 5,硬脂酸 1,石蜡 3,古马隆树脂 6,硫黄 2,促进剂TBBS 0.7。

基金项目:山东省重点研发计划项目(2017GSF17127);青岛市科技发展计划项目(17-6-3-16-gx)

作者简介:林广义(1975—),男,山东青岛人,青岛科技大学教授,博士,主要从事高分子材料成型技术研究工作。

*通信联系人(59401939@qq.com)

引用本文:林广义,于博全,王佳,等.共混参数对再生橡胶/聚丙烯共混材料性能的影响[J].橡胶工业,2021,68(3):196-201.

Citation: LIN Guangyi, YU Boquan, WANG Jia, et al. Influence of blending parameters on properties of reclaimed rubber/PP blends[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(3): 196-201.

1.3 主要设备和仪器

X300型哈克密炼机和XKJ-150型精炼机(辊速比为1:1.25),青岛科技大学产品;QLB-400×400×2型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;LX-A型硬度计,上海六菱仪器厂产品;TS 2005b型拉力试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;SU8010型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品;DSCQ20型差扫描量热分析(DSC)仪,美国TA公司产品。

1.4 试样制备

将再生橡胶与PP加入哈克密炼机中进行熔融共混(先加入PP,待PP熔融后加入再生橡胶,然后加入增容剂DCP),混炼均匀后即转矩平稳时加入炭黑、氧化锌、硬脂酸、石蜡和古马隆树脂,混炼均匀后出料。混合物停放12 h后在精炼机上加硫磺和促进剂,混炼均匀后出片,共混材料停放12 h后使用。

称取适量共混材料放入模具中,在150℃的平板硫化机上保压4 min,然后迅速移至冷压机上冷压3 min,试片至少停放24 h后进行裁样及性能测试。

1.5 测试分析

(1) 物理性能。硬度按照GB/T 2411—2008《塑料和硬橡胶 使用硬度计测定压痕硬度(邵氏硬度)》进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,撕裂强度按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试(直角形试样),拉伸速率均为500 mm·min⁻¹。

(2) Payne效应。采用RPA2000橡胶加工分析仪进行应变扫描,应变扫描温度为60℃,扫描频率为1 Hz,应变范围为1%~70%。

(3) 结晶度。采用DSC仪在氮气气氛下进行结晶度测试:先从30℃升至200℃,升温速率为20℃·min⁻¹,并在200℃保持5 min以消除热历史,然后以20℃·min⁻¹的速率降温至30℃进行结晶,在30℃保温5 min后以20℃·min⁻¹的速率升温至200℃,取第2次升温过程的熔融焓计算共混材料

结晶度。

(4) SEM分析。对试样进行低温脆断,断面喷金处理,用SEM观察断面形貌,SEM扫描电压为10 kV。

2 结果与讨论

2.1 再生橡胶/PP共混比的影响

再生橡胶/PP共混比对再生橡胶/PP共混材料物理性能的影响如表1所示。

表1 再生橡胶/PP共混比对再生橡胶/PP共混材料物理性能的影响

Tab. 1 Effect of reclaimed rubber/PP blending ratio on physical properties of reclaimed/PP Blends

项 目	再生橡胶/PP共混比				
	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
邵尔A型硬度/度	30	42	63	75	79
拉伸强度/MPa	4.6	7.8	12.3	11.9	11.4
拉断伸长率/%	310	270	180	142	121
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23	35	48	45	42

注:增容剂DCP用量为3份,共混温度为170℃,共混转子转速为60 r·min⁻¹。

从表1可以看出,随着再生橡胶/PP共混比的减小,再生橡胶/PP共混材料的邵尔A型硬度增大。这是因为再生橡胶/PP共混比减小时,PP相含量增大,导致共混材料的硬度增大。

从表1还可以看出:随着再生橡胶/PP共混比的减小,再生橡胶/PP共混材料的拉伸强度和撕裂强度呈先迅速增大后缓慢减小的趋势,拉断伸长率呈减小趋势;当再生橡胶/PP共混比为90/10和80/20时,再生橡胶/PP共混材料的拉伸强度和撕裂强度较小,拉断伸长率较大;当再生橡胶/PP共混比为70/30时,共混材料的拉伸强度和撕裂强度最大,分别为12.3 MPa和48 kN·m⁻¹。分析认为:PP用量较小时,PP分散不均匀,共混材料的缺陷较多,拉伸强度和撕裂强度偏小;当再生橡胶/PP共混比达到70/30时,再生橡胶相与PP相结合较好,结合力适当的界面起到了阻止裂纹扩散和减缓应力集中的作用。

2.2 共混温度的影响

2.2.1 Payne效应

共混温度对再生橡胶/PP共混材料储能模量(G')-应变曲线的影响如图1所示。

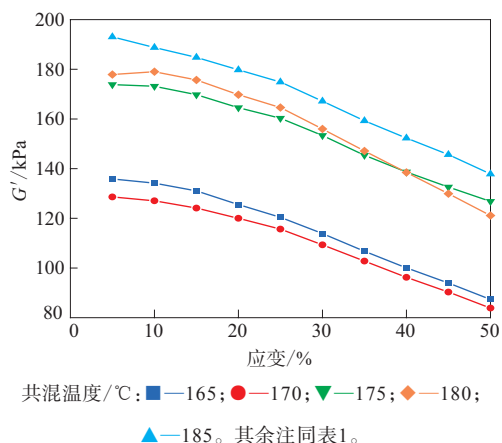


图1 共混温度对再生橡胶/PP共混材料
 G' -应变曲线的影响

Fig.1 Effect of blending temperature on G' -strain curves of reclaimed rubber/PP blends

从图1可以看出,随着应变的增大,再生橡胶/PP共混材料的 G' 下降,表现出Payne效应。Payne效应表征填料与聚合物之间的相互作用, G' 下降的越小,Payne效应越弱,表明填料的分散越好。

从图1还可以看出:当共混温度为165和170 °C时,再生橡胶/PP共混材料的Payne效应明显较弱;共混温度达到175 °C后,共混材料中填料发生团聚形成的填充网格结构较多,导致Payne效应较强。

2.2.2 物理性能

共混温度对再生橡胶/PP共混材料物理性能的影响如表2所示。

表2 共混温度对再生橡胶/PP共混材料物理性能的影响
Tab.2 Effect of blending temperature on physical properties of reclaimed/PP Blends

项 目	共混温度/°C				
	165	170	175	180	185
邵尔A型硬度/度	61	63	59	59	48
拉伸强度/MPa	11.1	12.3	10.5	10.5	10.1
拉断伸长率/%	176	180	174	171	169
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47	48	42	39	36

注:再生橡胶/PP共混比为70/30,增容剂DCP用量为3份,共混转子转速为60 r·min⁻¹。

从表2可以看出:随着共混温度的升高,再生橡胶/PP共混材料的物理性能变化并不很大,说明共混温度对再生橡胶/PP共混材料的物理性能影响较小;共混温度为165和170 °C时,再生橡胶/PP共混材料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度较高。分析认为,共混温度达到PP的熔点之后,混炼

温度偏低,PP的粘度较大,剪切力随之增大,有利于PP均匀分散;共混温度偏低时增容剂DCP的活性也随之降低,PP的降解程度减轻,有利于提高共混材料的拉伸强度。

2.3 共混转子转速的影响

共混转子转速对再生橡胶/PP共混材料物理性能的影响如表3所示。

表3 共混转子转速对再生橡胶/PP共混材料
物理性能的影响

Tab.3 Effect of blending rotor speed on physical properties of reclaimed/PP Blends

项 目	转子转速/(r·min ⁻¹)				
	30	40	50	60	70
邵尔A型硬度/度	39	42	59	63	57
拉伸强度/MPa	9.6	10.5	11.8	12.3	10.1
拉断伸长率/%	145	158	171	180	162
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44	41	52	48	467

注:再生橡胶/PP共混比为70/30,增容剂DCP用量为3份,共混温度为170 °C。

从表3可以看出:随着共混转子转速的增大,再生橡胶/PP共混材料的邵尔A型硬度、拉伸强度和拉断伸长率均先增大后减小。分析认为:在再生橡胶与PP共混过程中,当共混转子转速较小时,剪切力较小,共混温度较低,因而增容剂DCP的增容效果和再生橡胶的分散性较差,导致再生橡胶/PP共混材料的拉伸性能偏低;当共混转子转速较大时,剪切力较大,共混温度较高,增容剂DCP的增容效果和再生橡胶的分散性较好,再生橡胶/PP共混材料的拉伸性能较高;当共混转子转速过大时,共混温度过高,增容剂DCP的活性过高,从而导致PP的降解程度过大,PP的粘度过低,剪切力过小,不利于PP均匀分散,对再生橡胶/PP共混材料的拉伸性能造成不利影响,因此共混转子转速不宜过大。共混转子转速为60 r·min⁻¹时,再生橡胶/PP共混材料的物理性能最佳。

2.4 增容剂DCP用量的影响

由于再生橡胶中橡胶分子处于交联状态,其与PP的相容性很差,因此通过简单的机械共混法制备的再生橡胶/PP共混材料的物理性能较差。而在熔融共混过程中,添加过氧化物DCP作增容剂可引发PP与橡胶分子之间原位交联反应,从而改善再生橡胶与PP的界面作用和相容性,提高共

混材料的力学性能。

2.4.1 物理性能

增容剂DCP可以引发再生橡胶与PP之间发生化学反应,改善共混过程中两者的相容性。增容剂DCP用量过小,不能起到良好的增容效果,而增容剂DCP用量过大,则其强氧化性会引发PP降解。

增容剂DCP用量对再生橡胶/PP共混材料物理性能的影响如表4所示。

表4 增容剂DCP用量对再生橡胶/PP共混材料物理性能的影响

Tab. 4 Effect of compatibilizer DCP amount on physical properties of reclaimed/PP Blends

项 目	增容剂DCP用量/份				
	0	1	2	3	4
邵尔A型硬度/度	63	63	63	63	63
拉伸强度/MPa	7.1	11.2	12.0	12.3	10.7
拉断伸长率/%	107	162	171	180	152
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	24	41	44	48	39

注:再生橡胶/PP共混比为70/30,共混温度为170℃,共混转速为60 r·min⁻¹。

从表4可以看出:添加增容剂DCP之后,再生橡胶/PP共混材料的邵尔A型硬度没有变化;拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均显著提高,表明在再生橡胶与PP共混过程中,增容剂DCP改善了再生橡胶与PP的界面粘合性能,实现了微观多相体系的稳定,起到了增容效果。

从表4还可以看出:随着增容剂DCP用量的增大,再生橡胶/PP共混材料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度先增大后减小;当增容剂DCP用量为3份时,再生橡胶/PP共混材料的物理性能最佳;当增容剂DCP用量增大至4份时,再生橡胶/PP共混材料的物理性能下降,说明此时增容剂DCP用量过大,其强氧化性使饱和PP高分子发生降解,导致共混材料的物理性能降低。

2.4.2 结晶度

再生橡胶具有交联小网格橡胶分子链,PP为无侧链、高密度、高结晶的线性聚合物,在再生橡胶/PP共混材料中,再生橡胶的橡胶分子可能会嵌入到规整的PP晶区内部,破坏PP的结晶结构,对PP的分子运动产生阻碍作用,使结晶度降低,从而提高再生橡胶/PP共混材料的加工性能。

增容剂DCP用量对再生橡胶/PP共混材料结晶度的影响如图2所示。

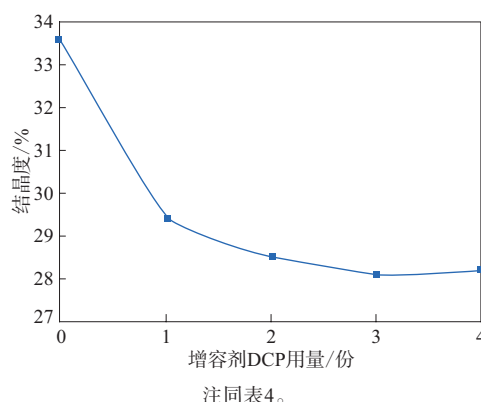


图2 增容剂DCP用量对再生橡胶/PP共混材料结晶度的影响

Fig.2 Effect of compatibilizer DCP amount on crystallinity of reclaimed rubber/PP blends

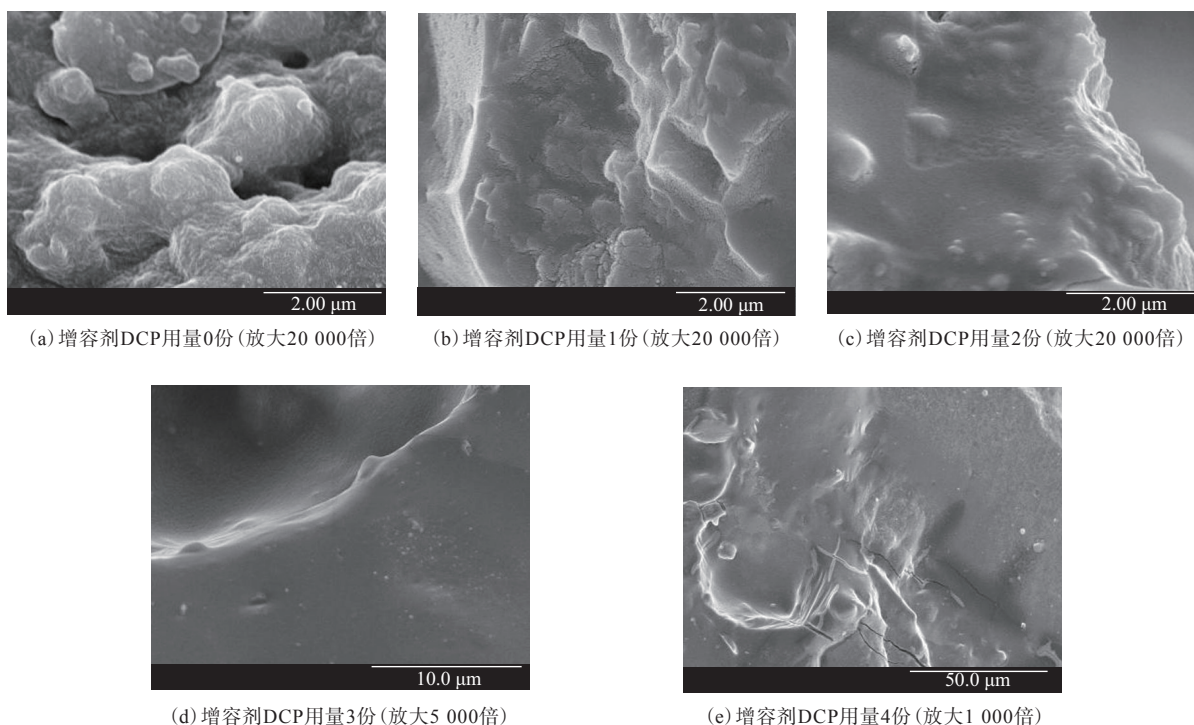
从图2可以看出:添加1份增容剂DCP的再生橡胶/PP共混材料的结晶度比不添加增容剂DCP的再生橡胶/PP共混材料降低了4.2%,这是因为增容剂DCP引发了再生橡胶与PP之间的化学反应,进一步限制了PP的分子运动;增容剂DCP用量为3份时,再生橡胶/PP共混材料的结晶度达到最低,为28.1%,比不添加增容剂DCP的再生橡胶/PP共混材料降低了5.5%。添加适量增容剂DCP可以降低再生橡胶/PP共混材料的结晶度,这从侧面证明了增容剂DCP提高了再生橡胶与PP的相容性。

2.4.3 微观结构

一般认为,两种聚合物的相容性越好,两相之间相互扩散越容易,分散相粒径越小,分布越均匀。不同增容剂DCP用量的再生橡胶/PP共混材料的SEM照片如图3所示。

从图3(a)可以看出,不添加增容剂DCP的再生橡胶/PP共混材料的断面十分粗糙,出现了较大的颗粒,再生橡胶与PP的界面存在明显的孔洞,这些孔洞可能是再生橡胶粒子团聚体脱落而成的,且孔洞内表面比较粗糙,表面结合力很小,即两者的相容性差。

从图3(b) — (e)可以看出:添加增容剂DCP后,再生橡胶/PP共混材料断裂面上的孔洞较为细



注同表4。

图3 不同增容剂DCP用量的再生橡胶/PP共混材料的SEM照片

Fig. 3 SEM photos of reclaimed rubber/PP blends with different compatibilizer DCP amounts

小,两相结合较为紧密,两者间相容性较好;增容剂DCP用量为2~3份特别是3份时,再生橡胶/PP共混材料的断面更平整,没有明显的孔洞、缝隙和相界面,表明增容剂DCP的增容效果好。

3 结论

将再生橡胶与PP熔融共混制备再生橡胶/PP共混材料,再生橡胶/PP的共混比为70/30时,再生橡胶与PP的界面结合最好;共混温度为170 ℃时,有利于PP和填料的均匀分散;共混转子转速为60 r·min⁻¹时,有利于提高增容剂DCP的增容效果;增容剂DCP用量为3份时,能够明显提高再生橡胶与PP的相容性,即当再生橡胶/PP的共混比为70/30、增容剂DCP用量为3份、共混温度为170 ℃、共混转子转速为60 r·min⁻¹时,再生橡胶/PP共混材料的综合性能和微观结构最好。

参考文献:

[1] ZHOU X O, JIANG S, YAN X, et al. Processing and characterization

of reclaimed rubber composite materials[J]. Iranian Polymer Journal, 2015(8): 671-678.

[2] 李雅迪,宋婉君,丁月.再生胶的研究现状及其发展趋势[J].绿色科技,2016(18):130-131.

LI Y D, SONG W J, DING Y. Research on the current status and possible tendency of reclaimed rubbers[J]. Journal of Green Science and Technology, 2016(18): 130-131.

[3] 柳治国.我国“黑色污染”日益严重[J].生态经济,2016,32(9):6-9. LIU Z G. China's "black pollution" is becoming more and more serious[J]. Ecological Economy, 2016, 32(9): 6-9.

[4] 凌勇坚,施胜胜,姜宝东,等.废旧橡胶回收和再生利用[J].中国资源综合利用,2017,135(2):33-35.

LING Y J, SHI S S, JIANG B D, et al. Waste rubber recycling and reusing[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2017, 135(2): 33-35.

[5] 王同友.再生橡胶生产工艺研究[J].中国轮胎资源综合利用,2018,136(1):26-33.

WANG T Y. Study on production process of reclaimed rubber[J]. China Tire Resources Recycling, 2018, 136(1): 26-33.

[6] TAO G L, HE Q H, XIA Y P, et al. The effect of devulcanization level on mechanical properties of reclaimed rubber by thermal-mechanical shearing devulcanization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(5): 2598-2605.

- [7] 郭磊, 张鲁琦, 王晓睿, 等. 低温密炼法制备再生橡胶的影响因素[J]. 橡胶工业, 2019, 66(7): 542-546.
- GUO L, ZHANG L Q, WANG X R, et al. Influential factors of waste rubber regeneration by low-temperature mixing method[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(7): 542-546.
- [8] 戴洪雁. 废旧橡胶再生的今天与明天[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39(5): 48-53.
- DAI H Y. Progress research in the waste rubber regeneration[J]. World Rubber Industry, 2012, 39(5): 48-53.
- [9] LUO B J, LI H F, ZHANG W Y, et al. Mechanistic insights into the shear effects on isotactic polypropylene crystallization containing β -nucleating agent[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(5): 672-680.
- [10] WANG Z, ZHANG Y, DU F, et al. Thermoplastic elastomer based on high impact polystyrene/ethylene-vinyl acetate copolymer/waste ground rubber tire powder composites compatibilized by styrene-butadiene-styrene block copolymer[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 136(2-3): 1124-1129.
- [11] LA R X, ZHOU Q X, XIA C, et al. The banded spherulites of ipp induced by pressure vibration injection molding[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2015, 33(11): 1625-1632.
- [12] 江羿峰. 聚丙烯增韧改性的研究进展[J]. 当代化工研究, 2018(2): 150-151.
- JIANG Y F. Research progress on toughening modification of polypropylene[J]. Modern Chemical Research, 2018(2): 150-151.
- [13] XIN Z X, ZHANG Z X, PAL K, et al. Study of microcellular injection-molded polypropylene/waste ground rubber tire powder blend[J]. Materials and Design, 2010, 31(1): 589-593.
- [14] 李雪莲, 薛叙明, 付永胜. 热塑性弹性体增韧PP研究进展[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(7): 139-143.
- LI X L, XUE X M, FU Y S. Research progress of PP toughened by thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(7): 139-143.
- [15] ZHANG S, ZHANG X, KIM J. Study on thermoplastic elastomers (TPES) of waste polypropylene/waste ground rubber tire powder[J]. Journal of Macromolecular Science Part B: Physics, 2012, 50(4): 762-768.
- [16] 戴红峰, 吕晓仁, 马驰. 过氧化二异丙苯用量对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(12): 1375-1378.
- DAI H F, LYU X R, MA C. Effect of dicumyl peroxide content on properties of EPDM[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(12): 1375-1378.

收稿日期: 2020-10-15

Influence of Blending Parameters on Properties of Reclaimed Rubber/PP Blends

LIN Guangyi^{1,2}, YU Boquan^{1,2}, WANG Jia^{1,2}, WANG Xiang^{1,2}, HU Yafei^{1,2}

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Advanced Polymer Materials Manufacturing Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The recycled rubber/polypropylene (PP) blends were prepared by melt blending of recycled rubber and PP, and the effects of the recycled rubber/PP blending ratio, blending temperature, blending rotor speed and compatibilizer DCP amount on the properties of recycled rubber/PP blends were studied. The results showed that, when the reclaimed rubber/PP blending ratio was 70/30, the interfacial bonding of rubber and PP was the best. When the blending temperature was 170 °C, it was beneficial to the uniform dispersion of PP and fillers. When the blending rotor speed was 60 r · min⁻¹, it was beneficial to improve the compatibilization effect of compatibilizer DCP. When the compatibilizer DCP amount was 3 phr, it could significantly improve the compatibility of reclaimed rubber and PP. The reclaimed rubber/PP blends had the best overall properties and microstructure when the reclaimed rubber/PP blending ratio was 70/30, the compatibilizer DCP amount was 3 phr, the blending temperature was 170 °C, and the blending rotor speed was 60 r · min⁻¹.

Key words: reclaimed rubber; PP; blend; blending parameter; compatibility; physical property; microstructure